

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **62016193** A

(43) Date of publication of application: 24.01.87

(51) Int. CI

B41M 5/26 G11B 7/24

(21) Application number: 60155787

(22) Date of filing: 15.07.85

(71) Applicant:

MATSUSHITA ELECTRIC IND CO

LTD

(72) Inventor:

KIMURA KUNIO TAKAO MASATOSHI AKAHIRA NOBUO TAKENAGA MUTSUO

(54) OPTICAL INFORMATION-RECORDING MEMBER

(57) Abstract:

PURPOSE: To provide an optical information-recording member capable of recording and reproducing information at high speed and in high density, by providing a thin optical recording film comprising tellurium, oxygen and an element selected from nickel, platinum, cobalt and chromium, with the content of the selected element and the oxgen content being in specified ranges.

CONSTITUTION: The optical information-recording member comprises the thin optical recording film

comprising tellurium, oxygen and an element selected from nickel, platinum, cobalt and chromium, with the content of the selected element being 3W38atom% and the oxygen content being 20W60atom%. A thin film having a basic composition obtained by adding an element selected from Ni, Pt, Co and Cr to ${\rm TeO_x}$, which is a mixture of Te and ${\rm TeO_2}$, and the atomic ratio of Te, O and the added element in the film is controlled, whereby an optical recording medium capable of high-speed recording and reproduction can be obtained.

COPYRIGHT: (C)1987, JPO& Japio

19日本国特許庁(JP)

⑪特許出願公開

⑩ 公 開 特 許 公 報 (A)

昭62 - 16193

@Int_Ci_4

⑫発 明 者

個代 理

識別記号

庁内整理番号

匈公開 昭和62年(1987)1月24日

5/26 B 41 M G 11 B 7/24

7447-2H A-8421-5D

審査請求 未請求 発明の数 1 (全7頁)

光学情報記録部材 69発明の名称

> 頤 昭60-155787 ②特

②出 頺 昭60(1985)7月15日

邦 砂発 明 者 木 村 尾 ⑫発 明 者 高

夫 正 敏 信 夫

門真市大字門真1006番地 松下電器產業株式会社内 門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内 門真市大字門真1006番地 松下電器產業株式会社内

門真市大字門真1006番地 松下電器產業株式会社内

赤 竹永 睦 生 ⑫発 明 松下電器産業株式会社 ①出 願 人

平

弁理士 芝崎 政信

門真市大字門真1006番地

蚏

発明の名称

光学情報記録部材

- 特許請求の範囲
- (1) テルルと、酸素と、ニッケル、白金、コパ ルトセよびクロームのなかから選択された元 衆よりなり、この選択された元衆の含有量が 3~38 atm%であつて、前記酸素の含有量が 20~60 atm% であるところの光学記録薄膜を 備えているととを特徴とする光学情報記録部
- (2) 前記ニッケル、白金、コパルトおよびクロ ームのなかから選択された元素の含有量が8 ~ 35 stm%であつて、前配酸素の含有量が30 ~ 55 atm% であることを特徴とする特許請求 の範囲(1)の光学情報記録部材。
- (3) 前記酸素がTeO。として含まれていること を特徴とする特許請求の範囲(1)の光学情報記 母部材。
- 3. 発明の詳細な説明

(発明の目的)本発明は光、熱等を利用する 光学的情報の記録、再生を行なり光学情報記録 部材に関するものであつて、その目的とすると ころは、高速度かつ高密度に記録、再生を行な う と との で きる 光 学 情 報 配 母 部 材 を 提 供 す る と とにある。

レーザ光線を利用して高密度な情報の記録、 再生に用いる記録媒体には、茜板上にTeとTeOz の混合物である Te Ox, (0 < x, < 2)を主成 分とする薄膜を設けたもの(特開昭 50-46317 号公報、特開昭 50-46318 号公報、特開昭 50 - 46319 号公報、米国特許第3971874 号明細 書)があり、その添加成分にはPhOx, (0 < xs < 1), $SbOx_0$ ($0 < x_0 < 1.5$), VOx_7 ($0 < x_7$ く 2.5) 等が使用されている。 とのような記録 媒体は再生用の光ビームの照射において透過率 変化を大きく得ることができる。

しかし、記録、再生装置の小型化、簡易化を 図る場合に使用し得るレーザ光源の出力には限 度があり、出力 20 mW 以内の小型の He — Ne レ

特開昭62-16193(2)

一世発振装置、半導体レー世発振装置等を使用して記録、再生を行なりには従来のTeOx (0 < x < 2) を主成分とする薄膜を備えた記録鉄件を反射光では感度が不十分である。また、情報を反射光度な化で再生する場合には十分な変化量が得られない。この欠点を補りものとして、TeOx (0 < x < 2)に、融点の低い添加材料を適用し、状態変化のスレンショールド温度をげる協同し、状態変化のスレンショールド温度をげる協力を通用し、状態変化であるとはTIOx (0 < x < 1.5)(TI,0 融点300℃)を発生の変化を大きくするために、解析を開始を大きくずある。この大めに伴り光率を大きくする方法がある。この大り、はよい分配である。例えばBiOx,、InOx, (0 < x, < 1.5)等である。

これらの方法によつて、TeOx を主成分とする記録媒体は、半導体レーザによる記録、反射光量変化による再生等が可能となつたが情報社会の進展に伴ない、情報伝達の高速度が要求されるようになり記録速度、再生速度のより以上

速く終了させるかということが大きな要素である。ところで従来のTeOx 系を起いては、配公時にTe 粒子が状態変化を結晶であるための構造級和に若干の時間を報なるための構造級和に若干の時間を報なるした。こうした記録部材は、情報として映像などを配録する場合は何ら問題にはといる場合などは、機器とする場合などは、機器とよりにある場合などは、機器とよりにある場合などは、機器とよりにある場合などは、機器とよりにある場合などは、機器とよりにある場合などは、機器とよりにある場合などは、機器とよりにある場合などは、機器とよりにある。

本発明は、TeとTeOrの混合物であるTeOxにNi、Pt、Co、Crより選択された元素を添加したものを基本組成とする薄膜を記録層とし、かつ膜中のTe、Oと前記選択された添加元素の原子数の割合を制御することにより、従来のTeOx系記録薄膜よりも、はるかに高速の記録、再生を可能とする光学記録媒体を得ることができる。

Te もしくは Te と TeO₂ との混合物に第3の物質を添加して光学記録媒体の特性を向上させた従来例がある。しかしそれらは、 Ge ヤ Sn、Pb、

の高速化なよびそれに伴なり記録感度の向上が 必要となつている。本発明はこの要請に答える ことを発明の目的とするものである。

〔発明の構成〕本発明の光学情報配録部材は、テルルと、酸素と、ニッケル、白金、コパルト およびクロームのなかから選択された元素より なり、この選択された元素の含有量が3~38 a tm % であつて、前記酸素の含有量が20~60 a tm% であるところの光学配録薄膜を備えていること を特徴とする。

以下その技術的内容を具体的に説明する。TeOz と Te の混合物である TeOx 薄膜は、レーザ光等の高密度な光を照射するとその光学定数が変化し、見た目に黒くなる。 この変化を利用して情報を光学的に記録、再生するのであるが、この変化は、光照射一吸収一昇温というプロセスを経て、 護中の Te 粒子の状態変化、すなわち、結晶粒が成長することによる光学的変化に基づくものではないかと考えられる。そこで、記録速度を高めるためには、この状態変化をいかに

Si、Sb、Se などの比較的共有結合性の強い元 末で、 Te もしくは Te と TeO, との混合物と容易 にガラス状態を作りやすい物質に限られていた。 これに対し本発明は、添加する物質として金属 結合性の強い元素の内より特に Ni、Ft、Co、Cr、 を選択している。とれらの元素はTeOx 系薄膜中 において記録時、Te の状態変化を促進するもの であつて、結晶核のような作用をしていると考 えられ、高速で配録を完了するために少量で大 きな効果が得られると推察される。また記録時 高速でTe の状態変化が完了することは、例えば レーザ光の照射部が軟化あるいは溶融すると考 えたとき、膜の粘性が小さいりちに状態変化が 完了するととを意味しており、したがつて結晶 性のより進んだ Te の結晶粒子が生成されている と推察される。その結果として再生光のより大 きな反射率変化が得られ、高い CN比が得られる と考えられる。また、 TeOx は本発明の選択され た添加元素を添加することによつて光の吸収効 率が大きくなる。そしてより低いパワーのレー

特開昭62-16193(3)

ザ光でも容き込みが可能となり高感度となる。 さらにこれらの添加元素はその性質上酸化を受けないために従来の TeOx 膜の優れた耐湿性を損なうことはない。

本発明は、Te、OとNi、Pt、Co、Crより選択される元素を必須成分として構成されるが、膜の光学的特性、並びに耐熱性を改良するためにGe、Sn、Ae、Cu、Ag、Au、Se、Bi、In、Pb、Si、Sb、As、Vより選択される元素を一種以上添加することがある。本発明の光学情報記録部材は、記録・再生のみの記録材料としての機能のほかに情報の審き換えが可能な記録材料にも応用できるので、この場合は上述した元素を少なくとも一種以上添加して消去特性を改容させることが必要になる。

本発明における添加元素(Ni、Pt、Co、Cr)の添加量は、構成元素の総和に対して3~38 atm%が適当である。これらの添加元素はTeOxのTeと部分的に結合して(NiTe、NiTe,、PtTe、PtTe,、CoTe、CrTe)非晶質の状態で存在して

多い程、耐湿性が優れている。したがつて膜中では、酸素の含有量が多い程、 望ましいことになるが、多すぎると Te と添加元素の含有量が、相対的に小さくなるので、 膜の光吸収効率が低下して感度が低下すると共に、 記録前後における反射率の変化量が小さくなつて高い CN 比が得られなくなる。 本発明における酸素の含有量は、Te、 O と添加元素の総和に対して 20~60 atm%であるがその理由は 20 atm%以下は 耐湿性が低下し、 60 atm%以上は記録感度が低下するからである。

本発明の光学情報記録部材を第1図によつて 説明する。阿図において、1は落板で、金銭 (アルミニウム、鍋等)、ガラス(石英、パイ レックス、ソーダガラス等)、あるいは樹脂 (ABS樹脂、ボリスチレン、アクリル、ボリカ ーポネート、塩ビ等、又透明フイルムとしては、 アセテート、テフロン、ボリエステル等)が使 用される。なかでもボリカーボネート、アクリ ル板等は透明性がすぐれており、記録した信号 いるものと考えられる。とれがレーザなどで加 熟されると非晶質の状態から結晶質となり、光 学的変化をもたらす。 Ni、Pt、Co、Cr と Te と の化合物は必ずしも盘論組成でいる必要はなく。 例えば Ni Te ー Te の合金組成で存在していれば よく、 NiTe の役割は結晶核となり全体の結晶化 速度を促進させると考えられる。 したがつて忝 加元案の添加量は Te より少なくても充分であるo しかし添加量が 3 atm%以下になると膜中での結 晶核が少なくなり結晶化の高速性は期待できな い。また、添加量が多くなると光の吸収効率が 向上し、記録感度は良好となるが、 38 a t m % を 越えると膜中の Te の相対量が減少し、 記録前後 の反射光盤変化が低下する。したがつてNi、Pt、 Co、Cr の添加量は 3 ~ 38 atm% の範囲とする必 要がある。

次に酸素の含有量について説明する。本発明においては、酸素のほとんどはTeと化合してTeO。を形成している。TeO。の存在量は、膜の耐湿性を左右する上で重要であり、TeO。の量が

を光学的に再生する際に有効である。 2 は記録 薄膜で、基板 1 上に蒸着、スパッタリング等に よつて形成される。蒸着には抵抗加熱による方 法と電子ビームによる方法とがあるがどちらも 使用可能である。しかし、蒸着の側御性、量産 性等から考えると電子ビーム法の方が優れてい

以下電子ピーム法を用いて、Te、OとNi、Pt、Co、Cr より選択された添加元素からなる薄膜の製造法について述べる。基板上にTe と TeO、と 添加元素の混合物を形成するために 3 源蒸剤の可能な蒸剤使を用いて、それぞれのソースから TeO、と Te と添加元素とを蒸剤する。 しかし、 2 頭ソースを用いる場合は、一方から添加元素を蒸剤し、他方からは TeO、と TeO、を一部 環元する作用を有する 作用を有する 企用を直接を である である である での と TeO、と Te とを 同時に 蒸剤して 茶板上に TeO、、 Te シよび添加元素の

特開昭62-16193(4)

混合物を形成する。また1 源ソースを用いる場合は、前記2 頭ソースを用いる場合の TeO.とTe を蒸着する側のソースに添加元素を混在させて、TeO.、Te および添加元素を1 頭より蒸着する。

「実施例1(添加元素がNiの場合))3 源 蒸 着の可能を電子ビーム蒸着機を用いて、TeO₁、Te、 Niをそれぞれのソースから、150 rpm で回転 する厚さが1.1 mm、直径が200 mmのアクリル樹脂 基板上に蒸滑を行ない、光デイスクを試作した。 蒸着は真空度1×10⁻⁵ Torr 以下で薄膜の厚さは 1200 Å とした。各ソースからの蒸着速度は配録 薄膜中の Te、O、Ni の原子数の割合を調整する ためにいるいると変化させた。

上記方法により作成した種々の光ディスクのオージェ電子分光法(以下AESと略す)による元素分析結果と、1800 rpm で回転する光ディスクの中心から75mmの位置に、記録完了時に最もCN 比が大きくなるようをレーザパワーで書き込んだ単一周波数5 MHz の信号の、記録後33 msec(レーザ光を照射してから光ディスクが1回転

するのに要する時間)経過時のCN比と2 min (すべての光ディスクで記録は完了していた) 経過時のCN比、および耐湿性試験の結果は第 1 表に示すとおりである。

(以下余白)

第 1 表

デイ スク	AES元素分折結果 (atm%)			信号記録のCN 比(dB)		耐湿性	総合 評価
М	Те	0	Ni	38msec後	2==後		
1	28	60	1 2	40	4 1	0	_
2	39	5 5	6	50	50	0	0
3	36	48	16	5 5	5 5	0	0
4	2 7	3 5	38	50	50	0	Δ
5	20	3 4	46	45	45	.0	×
6	43	4 9	8	5 4	5 4	0	0
. 7	5 4	4 2	4	54	5 5	0	_
8	3 4	4 2	24	52	5 2	0	0
9	33	3 2	3 5	51	5 1	0	0
10	60	38	3	5 3	5 5	0	_
11	4 9	3 3	18	57	57	.0	0
12	66	30	3	5.5	57	0	۵
13	66	20	14	51	51	Δ	۵
14	7 2	18	10	54	5 4	×	×
15	69	23	8	56	56.	0	0.
16	73	17	10	5 5	5 5	×	×
17	5 0	30	20	60	60	0	0
18	68	3 2	0	50	5 5	0	×
19	6 1	3 9	0	47	5 2	0	×
20	48	5 2	0	3 9	47	0	×

第2図は前記記録再生試験に使用した出たのの 概要を示している。半導体レーザ14を出たと平さる。半導体レーザ14を出ている。半導体レーザ14を出ている。半導体レーザ14を出ている。 3となり第2のレンズ4で丸く整形されたラーが表す。 第3のレンズ4で丸くを形された。 で光になり、こう介とはたっし、 第4のレンズ7で、光ディスク8上にたさりによった。 で発された、光ディスク8上にたされた。 がおり、8点mの大きさのたまれたた光光になりによる。 の円スポット9によれた光光による黒導を記るといる。 によって記録が行なわれる。 によって記録が行なれる。 によって記録ができる。 によって記録ができる。 によって記録ができる。 によって記録ができる。 によって記録ができる。 によって記録ができる。 によって記録ができる。 によってとができる。 によってとができる。 によってとができる。 によってとができる。 によってとができる。 によってとができる。 によってとができる。 になって、ことができる。 になっている。 になっている

第1 表においてレーザ光照射 33 msst 後より2 ■後の方が、 CN 比が大きいものは、 33 msst 後 はまだ薄膜中でTe の結晶粒の成長が進んでいるも のと考えられ記録がまだ完了していないことを

特開昭62-16193(5)

示し、レーザ光照射後 33 mssc 後と 2 m 後で CN 比が同じものは 33 mssc 後に記録が完了している ことを示している。

耐湿性試験は光ディスク作製時にガラス基板上(18×18×0.2 mm)にも記録薄膜を蒸着して耐湿性試験用サンブルとし、50で、90% RH中に放置することにより行ない、第1 表における耐湿性評価は、10 日目の状態が顕微鏡観察で何ら変化の認められないものが〇で、多少の変化が認められたものがム、結晶化が進んで黒い模様が認められたもの、あるいは膜中のTeが酸化して透過率が増大したものを×とした。

第1表から明らかなように、配録完了後のCN 比が50dB以上で、かつレーザ光照射33msccを には記録が完了しており、かつ耐湿性の良好な Te-O-Ni系薄膜の組成(総合評価においてム 以上)は、Pdが3~38atm%で、酸栗は20~ 60 atm% である。さらに好ましい組成(総合評価でO)は、Niが8~35 atm%、Oは30~55 atm%であることがわかる。

「実施例2(添加元素がPtの場合)〕2 類ソースにより蒸着可能な電子ピーム蒸着機を用いて一方のソースからPtを、他方のソースからTeとでOzとを蒸着して光ディスクを作数した。ここで一つのソースからTeとTeOzとを同時に蒸着した方法について説明する。まず出発原料としてTeOz85 wt%、A&15 wt%を少量のアルコールを用いて混合し、その粉末25 gを石英が一トに乗せ、電気炉により700℃でNzガス気中にかいて2時間焼成してTeOzの一部を選元し、レットトと同様にアクリル樹脂基板上に、蒸着速度をPtは1Å/S、(Te+TeOz)は20Å/Sとし、1200Åの配量確瞭を形成した。

上記記録薄膜を AES により元素分析した結果 は、 Te = 60 atm%、 O = 32 atm%、 Pt = 8 atm% であつた。また実施例1 と同様の配録再生試験 および耐湿性試験を行なつたところ、レーザ先 照射 33 msoc後と 2 mm 後での CN 比は共に 58 dBで 本実施例にかける Ni の代わりに参考例としてAg かよび Cu を用いて、 Te - O - Ag 系薄膜および Te - O - Cu 系薄膜を有する光ディスクを作製し、本実施例と同様の試験を行なつた結果を第2 表に示す。同表から明らかなように Ag 又は Cu を添加した場合は Ni を添加した場合のような 信号の高速度記録完了は得られなかつた。

第 2 表

デイスク K	AES元素分析結果 (atm%)			信号記錄	耐湿性	
	Te	0	Ag	33m98C後	2 ==後	
2 1	5 9	3 9	2	45	5 0	0
2 2	52	43	5	40	4 3	0
2 3	66	27	7	46	5 2	0
2 4	49	37	14	38	44	0
2 5	42	36	22	3 5	3 9	0
	Te	0	Cu			
26	70	27	3	4 7	5 2	Δ
27	48	4.7	5	38	4 3	×
28	5 7	38	5	40	4 3	×
29	5 9	30	11	3 6	40	×
30	4 1	40	19	3 2	3 5	×

あつて高速に記録が完了していることが確認され、また耐湿性評価はOであつた。

【実施例3(添加元素がCoの場合)】実施例2と同様な方法を用いてTeとTeOtを1ソースとし、他をCoとした。Coの蒸着レートは2Å/Sで、1200Åの配録薄膜を有する光ディスクを作製した。上記配録薄膜をAESにより元素分析した結果は、Te=57 atm%、O=28 atm%、Co=15 atm%であつた。また実施例1と同様の記録再生試験および耐湿性試験を行なつたところ、レーザ光照射33 mmx 後と2 mm 後でのCN 比は共に53 dB で高速に記録が完了していることが確認され、また耐湿性評価はOであつた。

(実施例 4 (添加元素が Cr の場合)) 実施例 2 と同様な方法を用いて Te と TeOz を 1 ソースとし、他を Cr とした。 Cr の蒸着レートは 2Å / S で 1200 Å の配録薄膜を有する先ディスクを作製した。上記配録薄膜を AES により元素分析した結果は、 Te = 60 atm %、 O = 28 atm %、 Cr = 12 atm % であつた。また実施例 1 と同様の記

符開昭62-16193(6)

録再生試験および耐湿性試験を行なつたところ、 レーザ光照射 33 m990後と 2 mm 後での CN 比は共に 54 dB で高速に記録が完了していることが確認 され、また耐湿性評価は○であつた。

【実施例 5(添加元素が Ni と Pt の場合)】
4 源ソースにより蒸着可能な電子 ビーム蒸着機を用いて一方のソースから Ni 、 Pt を、他方のソースから Te と TeO₂をそれぞれ独立蒸着し光ディスクを作製した。 Te;15 Å/S. TeO₂;6 Å/S. Ni;1 Å/S. Pt;1 Å/S 上記記録薄膜をAESにより元素分析した結果は、 Te = 40 atm%、 O= 42 atm%、 Ni = 10 atm%、 Pt = 8 atm%であつた。また実施例 1 と同様の記録再生試験などので配録を行なつたところ、レーザ光照射 33 m∞ををと 2 m 後での CN 比は共に 60 dBで高速に記録が完了していることが確認され、また耐優性評価は○であつた。

〔 実施例 6 (添加元素が Ni と Co の場合) 〕 実施例 5 の Pt の代りに Co を 1Å/S で蒸着して ディスクを作成した。上記記録 薄膜を AES によ

7 atm% であつた。また突施例1 と同様の記録 再生試験および耐湿性試験を行なつたところ、 レーザ光照射 33 mso 後と 2 mm 後での CN 比は共に 56 dB であつて高速に記録が完了していること が確認され、また耐湿性評価は ○ であつた。

【発明の効果】以上述べたように、本発明の 光学情報記録部材は、Te と、Oと、Ni、Pt、 Co、Cr のうちより選択された添加元素よりなり、添加元素の含有量を3~38 atm% (その最も好ましい含有量は8~35 atm%)酸素の含有量を20~60 atm%(その最も好ましい含有量は30~55 atm%)とすることによつて従来のTeOx 薄膜よりなる光学情報記録部材の記録速度とよびCN 比を大巾に向上すると共に、耐湿性のすくれた光学情報記録部材を提供するすぐれた効果を有する。

4. 図面の簡単な説明

第1図:本発明の光学情報記録部材の一部断面 図

第2図:本発明の光学情報記録部材による情報

り元索分析した結果は、 Te = 40 atm%、 O = 42 atm%、 Ni = 10 atm%、 Co = 8 atm% であつた。 また実施例1と同様の記録再生試験および耐湿性試験を行なつたところ、レーザ光照射 33 mssc 後と 2 m 後での CN 比は共に 57 dB で高速に記録が完了していることが確認され、また耐湿性評価は O であつた。

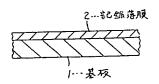
「実施例7(1页ソースによる場合))一つのソースのみから蒸着してTe-O-Ni 薄膜を得るために、出発原料として、TeO, =60 wt %、Ale=10 wt %、Ni=30 wt %を少量のアルコールを用いて混合し、粉末 25 f を電気炉により700 でで N, ガス気中において 2 時間焼成して TeO, の一部を Ale で選元し、この焼成物を粉砕し、プレスしてベレットを形成し、これを原料とした。この原料により実施例1 と同様にアクリル樹脂基板上に、蒸着速度を 20 Å/S として蒸着し、1200 Å の配針 薄膜を有する光ディスクを作製した。上配配母薄膜を AES により元染分析した結果は、Te=57 atm%、O=36 atm%、Ni=

の記録、再生装置の概略図 1 … 基板、2 … 記録薄膜

代理人弁理士 芝 崎 政 信息

特開昭62-16193(7)





水 2 図

